

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342350

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

C08L 83/05
C08F 4/40
C08F 20/00
C08K 3/00
C08L101/02

(21)Application number : 2001-091150

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : HASEGAWA NOBUHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000085640 Priority date : 27.03.2000 Priority country : JP

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition which has improved workability by reducing a viscosity increased when an inorganic filler is added to the curable composition.

SOLUTION: The curable composition comprises four components, i.e., (I) a vinyl polymer containing at least one alkenyl group which enables hydrosilylation reaction in the molecule, (II) a hydrosilyl group-containing compound, (III) at least one organometallic compound to be selected from the group consisting of an organoaluminum compound, an organo-titanium compound, and an organotin compound, and (IV) an inorganic filler as the essential components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-342350
(P2001-342350A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	4 J 0 0 2
C 0 8 F 4/40		C 0 8 F 4/40	4 J 0 1 5
	20/00		20/00
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 22 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-91150 (P2001-91150)
(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)
(31) 優先権主張番号 特願2000-85640 (P2000-85640)
(32) 優先日 平成12年3月27日 (2000. 3. 27)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72) 発明者 長谷川 伸洋
大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学
工業株式会社機能性材料R D研究センター
機能性材料研究所内
(74) 代理人 100086586
弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化性組成物に無機フィラーを添加した際に増大する粘度を低下させることにより、作業性が向上した硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 下記の4成分；ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも1個含有するビニル系重合体 (I)

ヒドロシリル基含有化合物 (I I)、及び有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物及び有機錫化合物からなる群より選択される少なくとも1つの有機金属化合物 (I I I)

無機フィラー (I V) を必須成分とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の 4 成分：ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも 1 個含有するビニル系重合体 (I)

ヒドロシリル基含有化合物 (I I)、及び有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物及び有機錫化合物からなる群より選択される少なくとも 1 つの有機金属化合物 (I I I)

無機フィラー (I V) を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項 2】 ビニル系重合体 (I) の分子量分布が 1.8 未満である請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】 ビニル系重合体 (I) の主鎖が (メタ) アクリル酸系モノマー、ニトリル基含有ビニル系モノマー、スチレン系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを重合して製造されるものである請求項 1 又は 2 記載の硬化性組成物。

【請求項 4】 ビニル系重合体 (I) が (メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】 ビニル系重合体 (I) がアクリル系重合体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】 ビニル系重合体 (I) がアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】 ビニル系重合体 (I) の主鎖がリビングラジカル重合法により製造されるものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】 リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項 7 記載の硬化性組成物。

【請求項 9】 原子移動ラジカル重合が、周期律表第 7 族、8 族、9 族、10 族、または 11 族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることを特徴とする請求項 8 記載の硬化性組成物。

【請求項 10】 触媒とする金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体であることを特徴とする請求項 9 記載の硬化性組成物。

【請求項 11】 触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項 10 記載の硬化性組成物。

【請求項 12】 ビニル系重合体 (I) が、以下の工程：

(1) ビニル系モノマーを原子移動ラジカル重合法により重合することにより、一般式 (1) で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し、

$-C(R^1)(R^2)(X) \quad (1)$

(式中、 R^1 および R^2 はビニル系モノマーのエチレン

性不飽和基に結合した基を示す。X は塩素、臭素またはヨウ素を示す。)

(2) 前記重合体の末端ハロゲンをもヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する置換基に変換する；により得られるビニル系重合体である請求項 1～11 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】 ビニル系重合体 (I) が、以下の工程：

(1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することにより、ビニル系重合体を製造し、

(2) 続いて重合性の低いアルケニル基を少なくとも 2 個有する化合物を反応させる；により得られるビニル系重合体である請求項 1～11 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 14】 ビニル系重合体 (I) 中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体の末端に結合してなる請求項 1～13 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 15】 ヒドロシリル基含有化合物 (I I) がオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項 1～14 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 16】 有機金属化合物 (I I I) がアルミニウムキレート化合物である請求項 1～15 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 17】 有機金属化合物 (I I I) が $Ti-O-C$ 結合を有する有機チタン化合物である請求項 1～15 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 18】 有機金属化合物 (I I I) がアルコキシ基を有する有機錫化合物であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、アルケニル基含有ビニル系重合体及びヒドロシリル基含有化合物を含む硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 アルケニル基含有ビニル系重合体をもヒドロシリル基含有化合物で架橋させることにより硬化性組成物を得る方法が特開平 9-272714 等に開示されている。しかしながらこの硬化性組成物は、比較的粘度が高く各種添加剤やフィラーを配合するために樹脂成分の粘度を低下させる必要に迫られることがあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐油性、耐熱性、耐候性等に優れたビニル系重合体を含み、ヒドロシリル化反応により硬化し得る硬化性組成物において、各種添加剤やフィラーの配合を容易にするなど作業性を向上させるために、硬化性組成物の粘度を低下させることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アルケニル基含有ビニル系重合体をヒドロシリル化反応により硬化し得る硬化系（付加型硬化系）に適用する際に、有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物及び／又は有機錫化合物を添加することにより、粘度が大幅に低下した硬化性組成物を得られることを見出した。すなわち本発明は、以下の4成分：ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するビニル系重合体（I）

ヒドロシリル基含有化合物（II）、及び有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物及び有機錫化合物からなる群より選択される少なくとも1つの有機金属化合物（III）

無機フィラー（IV）を必須成分としてなる硬化性組成物である。以下に本発明を詳述する。

【0005】<<ビニル系重合体（I）について>>

<主鎖>本発明のビニル系重合体（I）の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-tert-ブチル、（メタ）アクリル酸-n-ペンチル、（メタ）アクリル酸-n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-n-ヘプチル、（メタ）アクリル酸-n-オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル、γ-（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロプロピルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸2-

パーフルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

10

20

30

40

50

【0006】本発明のビニル系重合体（I）の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比（ M_w/M_n ）は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。本発明のビニル系重合体（I）の数平均分子量は特に制限はないが、500~1,000,000の範囲が好ましく、1000~100,000がさらに好ましい。分子量が低くなりすぎると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにく

く、また、逆に高くなりすぎると、取扱いが困難になる。

【0007】＜重合体の合成法＞本発明のビニル系重合体（I）は種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されないが、モノマーの汎用性、制御の容易性の点からラジカル重合法が好ましい。ラジカル重合の中でも制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。アルケニル基の導入方法としては重合反応系中で直接アルケニル基を導入する方法、特定の官能基を有するビニル系重合体を合成し、特定の官能基を1段階あるいは数段階の反応でアルケニル基に変換する方法が挙げられる。以下にこれらの合成方法について詳述する。

【0008】ラジカル重合

ラジカル重合法による官能基を有するビニル系重合体の合成方法は「一般的なラジカル重合法」と「制御ラジカル重合法」に分類できる。「一般的なラジカル重合法」とはアゾ系化合物、過酸化化物等の重合開始剤を用いて特定の官能基を有するビニル系モノマー（以下、「官能性モノマー」という。）と他のビニル系モノマーとを単に共重合させる方法である。一方、「制御ラジカル重合法」とは末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な方法である。

【0009】一般的なラジカル重合

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であり、本発明においても利用することができるが、共重合であることから特定の官能基は確率的にしか重合体中に導入されない。従って官能化率の高い重合体を得る場合には、官能性モノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量の使用では上記特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0010】制御ラジカル重合

「制御ラジカル重合法」は「連鎖移動剤法」と「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。「制御ラジカル重合法」は特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合を行うことを特徴とし、末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる。一方、「リビングラジカル重合法」は特殊な重合系を用いることにより重合体生長末端が停止反応などの副反応を起こさずに生長することを特徴とする。その結果、「リビングラジカル重合法」ではほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる。

【0011】連鎖移動剤法

「連鎖移動剤法」は「一般的なラジカル重合法」と比べて比較的定量的に重合体末端に官能基を導入することができるため本発明においても利用可能である。しかし、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、連鎖移動剤の回収等の処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル

重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く粘度の高い重合体になってしまうという問題もある。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0012】リビングラジカル重合

ラジカル重合は重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため一般的には制御が難しいとされている。しかしながら「リビングラジカル重合法」は上述の重合法とは異なり、ラジカル重合でありながら停止反応等の副反応が起こりにくく分子量分布の狭い（ M_w/M_n が1.1～1.5程度）重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができるという特徴を有する。従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0013】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP）などがあげられる。「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基

変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいため、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

【0014】本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu(I)を触媒として用いた時のCu(II')に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である (Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。以下に、リビングラジカル重合について説明する。

【0015】そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル (=N-O·) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オクソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の

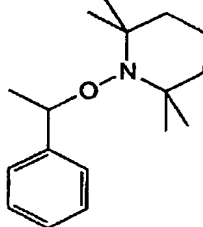
安定なフリーラジカルを用いても構わない。上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0016】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

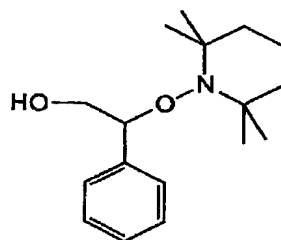
【0017】

【化1】

30



40

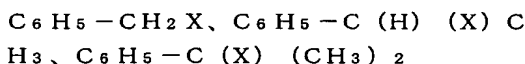


【0018】アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体を得られる。上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

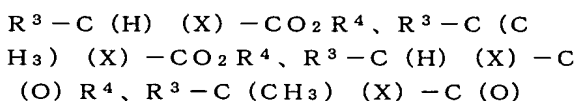
【0019】原子移動ラジカル重合

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化合物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物

(例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



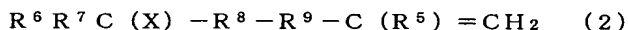
R^4 、

(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(上記の各式において、 R^3 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

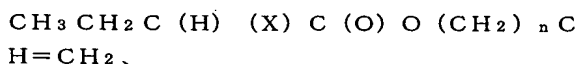
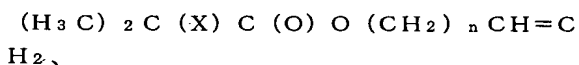
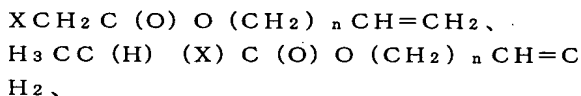
【0020】有機ハロゲン化合物又はハロゲン化スルホニル * 20



(式中、 R^5 は水素、またはメチル基、 R^6 、 R^7 は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^8 は、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または $\text{o}-$, $\text{p}-$ フェニレン基、 R^9 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

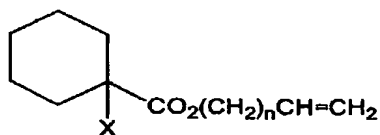
置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^6 と R^7 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0023】一般式(2)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物の具体例としては、

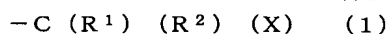


【0024】

【化2】



*ル化合物を開始剤としてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式(1)に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。

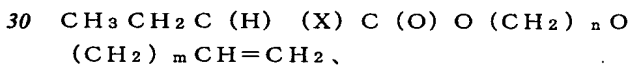
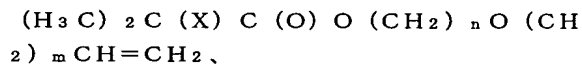
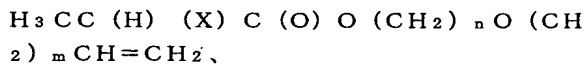
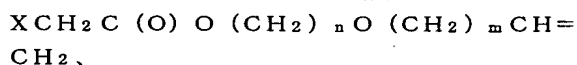


(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

【0021】原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基とともに重合を開始しない特定の官能基を併せ持つ有機ハロゲン化合物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の官能基を、他方の主鎖末端に一般式(1)に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。このような特定の官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

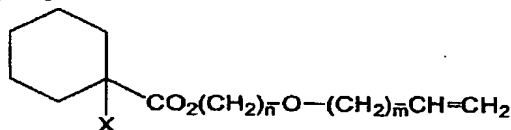
【0022】アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。

【0025】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

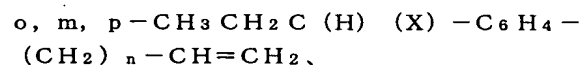
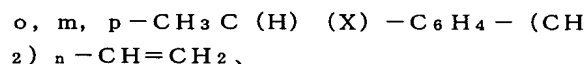
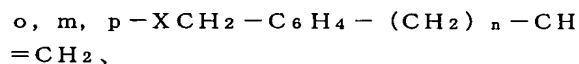


【0026】

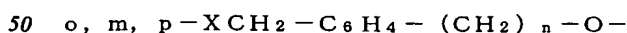
【化3】



【0027】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

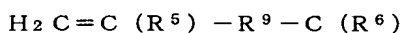


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)



11

$(\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p} - \text{CH}_3 \text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p} - \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)
 $\text{o}, \text{m}, \text{p} - \text{XCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p} - \text{CH}_3 \text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p} - \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、Xは上記に同じ、 R^{10} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基を表す)

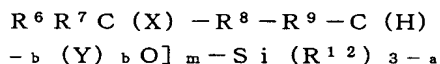
R^8 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化合物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{10} として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^9 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{10} としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0029】一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、Xは上記に同じ、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または

12

* (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

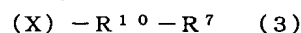
$\text{o}, \text{m}, \text{p} - \text{XCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、

$\text{o}, \text{m}, \text{p} - \text{CH}_3 \text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、

$\text{o}, \text{m}, \text{p} - \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

【0028】アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。



※ $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_5$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_5$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_5$ 、

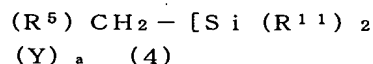
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0030】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

$\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{X}$ 、

$\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{X}$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。



2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする)

【0031】一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、(上記の各式

において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3, H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3, CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3, XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2, H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2, CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2,$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

【0032】o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OC₆H₅)₃, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃, o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OC₆H₅)₃, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄ *

$(R^{12})_{3-a}(Y)_aSi-[OSi(R^{11})_{2-b}(Y)_b]_m-CH_2-C(H)(R^5)-R^9-C(R^6)$

(式中、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅、(CH₃O)₂(CH₃)SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅、(CH₃O)₃Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₃C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₃C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₄C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₄C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₉C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₉C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅、(CH₃O)₃Si(CH₂)₄C(H)(X)-C₆H₅、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₄C(H)(X)-C₆H₅、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。

【0034】上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化

*4-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-C₆H₄CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-XC₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0033】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。

物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

HO-(CH₂)_n-OC(O)C(H)(R)(X)

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

【0035】上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

H₂N-(CH₂)_n-OC(O)C(H)(R)(X)

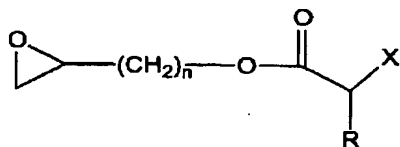
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

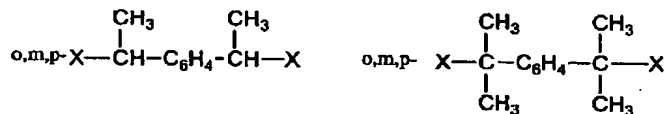
【0036】

【化4】

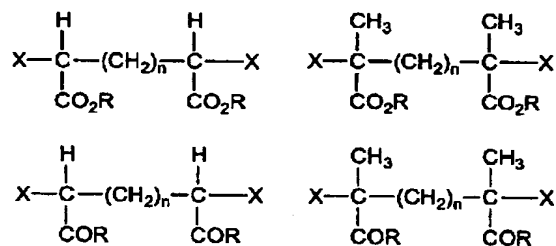
15



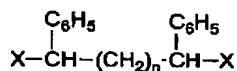
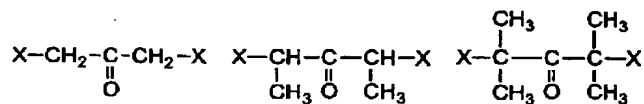
【0037】（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のア *
o,m,p-X-CH₂-C₆H₄-CH₂-X



（式中、C₆H₄はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



（式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



（式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数）

【0039】

【化6】

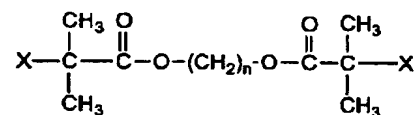
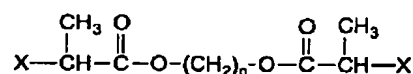
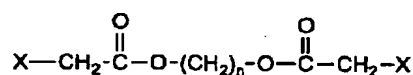
16

*ルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数）

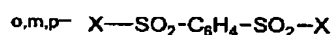
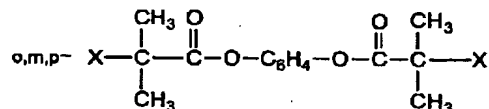
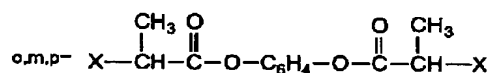
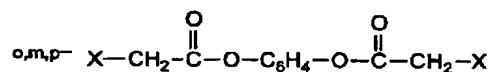
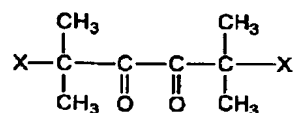
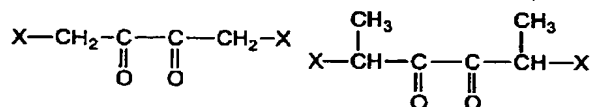
本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0038】

【化5】



(式中、 n は1~20の整数、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

【0040】等があげられる。この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物

を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキンド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

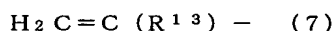
【0041】重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エ

チレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。限定はされないが、重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

【0042】＜ヒドロシリ化反応可能なアルケニル基＞

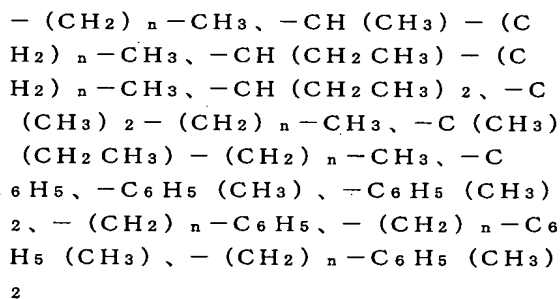
アルケニル基

本発明におけるアルケニル基は、限定はされないが、一般式(7)で表されるものであることが好ましい。



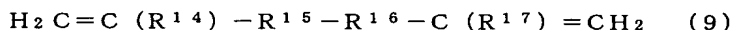
(式中、R¹³は水素又は炭素数1～20の有機基を示す。)

一般式(7)において、R¹³は水素又は炭素数1～20の有機基である。炭素数1～20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。



(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)これらの内では、R¹³としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0043】さらに、限定はされないが、重合体(1)のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共役する*



(式中、R¹⁴は水素またはメチル基を示し、R¹⁵は-C(O)O-、またはo-, m-, p-フェニレン基を示し、R¹⁶は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。R¹⁷は水素又は炭素数1～20の有機基を示す)

【0046】一般式(9)において、R¹⁷は水素又は炭素数1～20の有機基である。炭素数1～20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。



*カルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

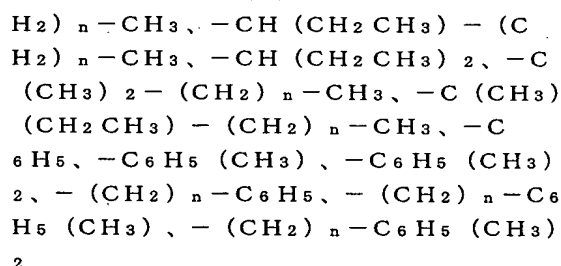
【0044】アルケニル基の位置

本発明の硬化性組成物の硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、アルケニル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全てのアルケニル基が分子鎖末端に有するものである。上記アルケニル基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に開示されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、アルケニル基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、Mw/Mnで表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。以下に本発明のアルケニル基について説明する。

【0045】＜アルケニル基導入法＞以下にビニル系重合体へのアルケニル基導入法について説明するが、これらに限定されるものではない。

アルケニル基の導入方法

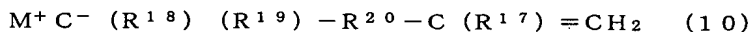
(A-a) ラジカル重合、好ましくはリビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記一般式(9)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)これらの内では、R¹⁷としては水素又はメチル基がより好ましい。なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、

ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

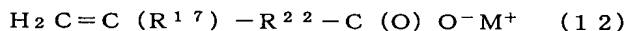
【0047】(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジェン、1, 7-オクタジェン、1, 9-デカジェンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。



(式中、 R^{17} は上記に同じ。 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す。)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON$ (R_2) (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基)等が挙げられるが、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。なお、置換基 R は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0049】(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結※



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい) などが挙げられる。本発明では(A-a) (A-b) のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、ビニル系重合体の合成方法としてリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0050】(A-c) から (A-f) に挙げられるような反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を利用する方法においては、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としてハロゲン化物を連鎖移動剤とする連鎖移動重合法又は有機ハロゲン化物若しくはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とする原子移動ラジカル重合法が好ましいが、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。(A-a) から (A-f) の中でも制御がより容易である点から (A-b)、(A-f) の方法が好ましい。以下に (A-b)、(A-f) の導入方法について詳述する。

【0051】ジエン化合物添加法 [(A-b) 法]

* (A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0048】(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

※合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

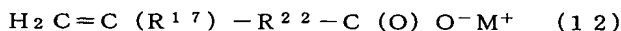


(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)

30 (A-b) 法は、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合により得られるビニル系重合体に重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物(以下、ジエン化合物という。)を反応させることを特徴とする。ジエン化合物の少なくとも2つのアルケニル基は互いに同一又は異なってもよい。アルケニル基としては末端アルケニル基 $[CH_2=C(R)-R']$; R は水素又は炭素数1~20の有機基、 R' は炭素数1~20の有機基であり、 R と R' は互いに結合して環状構造を有していてもよい。]又は内部アルケニル基 $[R'-C(R)=C(R)-R']$; R は水素又は炭素数1~20の有機基、 R' は炭素数1~20の有機基であり、二つの R 若しくは二つの R' は互いに同一であってもよく異なってもよい。二つの R と二つの R' のうちいずれか二つが互いに結合して環状構造を有していてもよい。]のいずれでもよいが、末端アルケニル基がより好ましい。 R は水素又は炭素数1~20の有機基であるが、炭素数1~20の有機基としては炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基が好ましい。これらの中でも R としては水素又はメチル基が特に好ましい。また、ジエン化合物のアルケ

ニル基のうち、少なくとも2つのアルケニル基は共役していてもよい。ジエン化合物の具体例としては例えば、イソプレン、ピペリレン、ブタジエン、ミルセン、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン等が挙げられるが、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエンが好ましい。

【0052】ビニル系モノマーのリビングラジカル重合を行い、得られた重合体を重合系より単離した後、単離した重合体とジエン化合物をラジカル反応させることにより、目的とする末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることも可能であるが、重合反応の終期あるいは所定のビニル系モノマーの反応終了後にジエン化合物を重合反応系中に添加する方法が簡便であるのでより好ましい。ジエン化合物の添加量は、ジエン化合物のアルケニル基のラジカル反応性によって調節する必要がある。2つのアルケニル基の反応性に大きな差があるときには重合成長末端に対してジエン化合物は当量又は小過剰量程度でもよいが、2つのアルケニル基の反応性が等*



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

【0054】オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの具体例としては、例えばアリルアルコール等のアルケニルアルコールの金属塩または4級アンモニウム塩；エチレングリコールモノアリルエーテル等のアリロキシアルコール類の金属塩または4級アンモニウム塩；アリルフェノール、アリロキシフェノール等のアルケニル基含有フェノール性水酸基の金属塩または4級アンモニウム塩；10-ウンデシレン酸、4-ペンテン酸、ビニル酢酸等のアルケニル基含有カルボン酸の金属塩または4級アンモニウム塩；等が挙げられる。

【0055】 M^+ は対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの使用量は、ハロゲンに対して過剰量であればよく、好ましくは1~5当量、より好ましくは1~2当量、更に好ましくは1.0~1.2当量である。

【0056】この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、比較的極性の高い溶媒が好ましく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエー

*しい又はあまり差がないときには2つのアルケニル基の両方が反応し、重合末端同士がカップリングするので、ジエン化合物の添加量は重合体生長末端に対して過剰量であることが好ましく、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

【0053】求核置換法〔(A-f)法〕

(A-f)法は反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、アルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換することの特徴とする。アルケニル基を有するオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンとしては特に限定されないが、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるものが挙げられる。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

テル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中でもアセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル等の極性溶媒がより好ましい。反応温度は限定されないが、一般に0~150℃、より好ましくは室温~100℃である。

【0057】また、反応促進剤として反応系にアミン類、アンモニウム塩、クラウンエーテル類等を添加してもよい。オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの代りに前駆体であるアルコール又はカルボン酸を用いて反応系中で塩基と作用させることによりオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンを調製してもよい。ビニル系重合体の側差又は主鎖中にエステル基が存在する場合には求核性の高いオキシアニオンを用いるとエステル交換を引き起こす可能性があるので求核性の低いカルボキシレートアニオンを用いることがより好ましい。

【0058】水酸基からアルケニル基への変換方法

アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体

は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

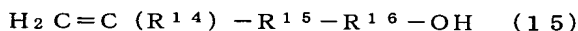
(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物と反応させる方法。

(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化合物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法。

【0059】 (A-k) 水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基にアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる方法。アルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物としては特に限定されないが、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが挙げられる。ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシア



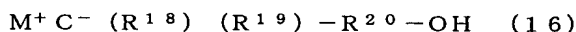
(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムのな性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

【0061】 (B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-※40



(式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、は上記に同じ)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (アミド基)、 $-\text{COSR}$ (チオエステル基)、 $-\text{CN}$ (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$ (ニトロ基)等が挙げられるが、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ が特に好ましい。なお、置換基Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~

*ネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。よりすぐれた耐候性を生かすためには、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

【0060】 水酸基を有するビニル系重合体の合成方法

(B) および(A-g)~(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(15)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

※283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0062】 (B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(16)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0063】 (B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(17)あるいは18に示されるような水酸基を有するオキシア

ニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



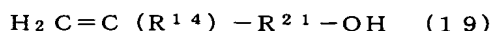
(式中、 R^{21} および M^+ は前記に同じ)



(式中、 R^{22} および M^+ は前記に同じ)

M^+ 、反応条件、溶媒等については (A-f) の説明で述べたものすべてを好適に用いることができる。

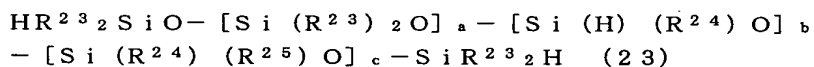
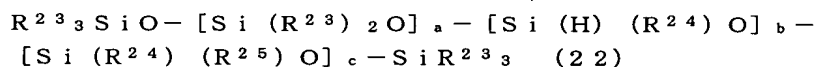
【0064】 (B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。このような化合物としては特に限定されないが、一般式 (19) に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{14} および R^{21} は上述したものと同様である。)

上記一般式 (19) に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

【0065】 本発明では (B-a) ~ (B-e) 及び *

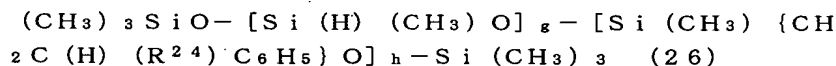
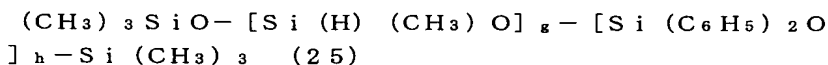
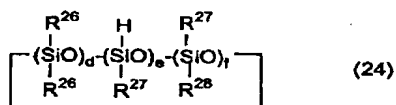


(式中、 R^{23} および R^{24} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{25} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示す。aは $0 \leq a \leq 100$ 、bは $2 \leq b \leq 100$ 、cは $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。)

一般式 (24) で表される環状シロキサン；

【0067】

【化7】



(式中、 R^{24} は水素またはメチル基を示す。gは $2 \leq g \leq 100$ 、hは $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

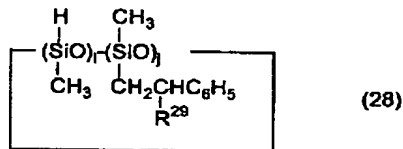
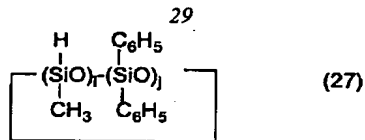
【0069】

【化8】

* (B-j) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、ビニル系重合体の合成方法としてリビングラジカル重合が好ましく、原子移動ラジカル重合がより好ましい。(B-f) から (B-i) に挙げられるような反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を利用する方法においては、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としてハロゲン化物を連鎖移動剤とする連鎖移動重合法又は有機ハロゲン化物若しくはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とする原子移動ラジカル重合法が好ましいが、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。(B-a) から (B-j) の合成方法のなかでも制御がより容易である点から (B-b)、(B-i) の方法が好ましい。

【0066】 <<ヒドロシリル基含有化合物 (I I) について>> (B) 成分のヒドロシリル基含有化合物としては、(A) 成分のアルケニル基を少なくとも1個の有するビニル系重合体と架橋により硬化できるヒドロシリル基含有化合物であれば特に制限はなく、各種のものを用いることができる。なかでもオルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましく、例えば、一般式 (22) または (23) で表される鎖状ポリシロキサン；

【0068】 (式中、 R^{26} および R^{27} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{28} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示す。dは $0 \leq d \leq 8$ 、eは $2 \leq e \leq 10$ 、fは $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d+e+f \leq 10$ を満たす。) 等の化合物を用いることができる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも (メタ) アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式 (25)、(26) で表される鎖状シロキサンや、一般式 (27)、(28) で表される環状シロキサンが好ましい。



【0070】(式中、 R^{29} は水素、またはメチル基を示す。 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ を満たす整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

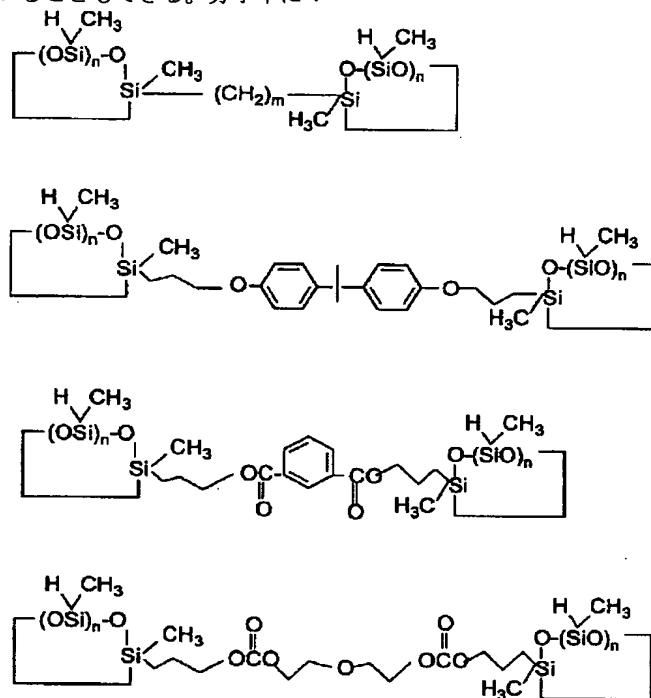
(B) 成分の少なくとも1個のヒドロシリル基を有する化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式(22)から

(28)に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に*

*2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O,O'-ジアリルビスフェノールA、3,3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。上記一般式(22)から(28)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサン除去のしやすさ、さらにはビニル系重合体(I)への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0071】

【化9】



(n は2~4の整数、 m は5~10の整数)

【0072】<<有機金属化合物(III)について>>本発明における有機金属化合物(III)は有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物及び有機錫化合物のいずれかであれば特に限定されないが、以下のようなものが挙げられる。有機アルミニウム化合物のうち、アル

ミニウムアルコレート(トリアルコキシアリミニウム)類としては、例えば、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブトキシアリミニウムジイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート等が挙げられる。アルミニウムキレート類としては、例えば、エチルアセトアセ

テートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）等を挙げることができる。なかでもアルミニウムキレート類が好ましい。

【0073】また、有機チタン化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされる $Ti-O-C$ 結合を有する有機チタン化合物が好ましい。具体例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン類のほか、オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有するものなど、一般的なチタネートカップリング剤を挙げることができる。更に、有機錫化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされる化合物が挙げられるが、なかでもジブチル錫ジメトキシドのようにアルコキシル基を有する有機錫化合物が好ましい。

【0074】一方、有機金属化合物（III）の添加量は、特に限定されないがビニル系重合体（I）100重量部に対し0.01～100重量部、好ましくは0.05～50重量部、より好ましくは0.1～30重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは0.1～5重量部用いることが好ましい。一般にこれら有機金属化合物は高価であり、少量の使用で低粘度化効果が見られ、あまり多量に用いると物性が低下するため、必要最小限に抑えるのが好ましい。また、本発明の有機金属化合物（III）は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

【0075】＜＜無機フィラー（IV）＞＞配合できる無機フィラー（IV）としては、特に限定されないが、強度などの物性を付与するために例えば、微粉末シリカ、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイおよび活性亜鉛華などが挙げられる。無機フィラーは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でもシリカ微粉末が好ましく、湿式製造法等から得られる含水シリカ、および乾式製造法等から得られる乾式シリカなどが用いることができる。これらのうちで組成物に水分が多く含まれると硬化反応時に副反応等が起こる可能性があるため、無水シリカが特に好ましい。更に無水シリカの表面を疎水処理したものが成形に適した流動性を発現しやすいため特に好ましい。また他に、増量あるいは物性調整のために補強性のあまり強くない無機フィラーも用いることができる。無機フィラー（IV）の添加量は特に限定されないが、通常、ビニル系重合体（I）100重量部に対して1～500重量部であり、好ましくは10～300重量部である。無機フィラー（IV）単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

【0076】＜＜硬化性組成物＞＞本発明の硬化性組成物には、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、難燃剤、老化防止材、可塑剤、物性調整剤、接着性付与剤、貯蔵安定性改良剤、溶剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などを必要に応じて適宜配合してもよい。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、ビニル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜用いることができる。

【0077】＜可塑剤＞配合できる可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリン酸メチル等の脂肪酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類；1-オクテン、4-ビニルシクロヘキセン、酢酸アリル、1,1-ジアセトキシ-2-プロペン、1-ウンデセン酸メチル、8-アセトキシ-1,6-オクタジエン等の反応性可塑剤等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、本組成物の流動性を改善するために添加す

るものであり、有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物及び／又は有機錫化合物（I I I）の効果を妨げないような範囲で使用する事が好ましい。

【0078】＜貯蔵安定性改良剤＞配合できる貯蔵安定性改良剤は、本組成物の貯蔵時の増粘および貯蔵後の硬化速度の著しい変化を抑えることができるものであれば特に限定されず、例えば、ベンゾチアゾール、ジメチルマレート等が挙げられる。

【0079】＜溶剤＞配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

【0080】＜接着性付与剤＞配合できる接着性付与剤としてはビニル系重合体（I）とヒドロシリル基含有化合物（I I）との架橋により得られる硬化物に接着性を付与するものであれば特に限定されないが、架橋性シリル基含有化合物が好ましく、更にはシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。

【0081】それらの中でも分子中にエポキシ基、（メタ）アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の炭素原子および水素原子以外の原子を有する有機基と架橋性シリル基を併せ持つシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、イソシアネート基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類、；イソシアヌレート基を有するアルコキシシラン類としては、トリス（トリメトキシシリル）イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；アミノ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラ

ン、 N -（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N -（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；メルカプト基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；カルボキシル基を有するアルコキシシラン類としては、 β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、 N - β -（カルボキシメチル）アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ハロゲン基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類等が挙げられる。

【0082】また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。更にこれらの中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基あるいは（メタ）アクリル基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。これらを更に具体的に例示すると、エポキシ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等が、（メタ）アクリル基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0083】シランカップリング剤以外の具体例として

は、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は、ビニル系重合体 (I) 100重量部に対して、0.01~20重量部配合するのが好ましい。0.01重量部未満では接着性の改善効果が小さく、20重量部を越えると硬化物物性に悪影響を与える。好ましくは0.1~10重量部であり、更に好ましくは0.5~5重量部である。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

【0084】<<硬化物の作製方法>>ビニル系重合体 (I) とヒドロシリル基含有化合物 (II) は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0085】ビニル系重合体 (I) とヒドロシリル基含有化合物 (II) との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0086】ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス (*t*-ブチルペルオキシ) イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

【0087】また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金 (0) -ジビニル

テトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{ mol}$ の範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol}$ の範囲で用いるのがよい。 10^{-8} mol より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} mol 以上用いないのが好ましい。

【0088】硬化温度については特に制限はないが、一般に $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で硬化させるのがよい。これにより短時間で硬化性組成物を得ることができる。

【0089】<<成形方法>>本発明の硬化性組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば、注型成形、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形などが挙げられる。特に自動化、連続化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。また、ガasketとして用いる場合等には、フランジ面等に塗布した硬化性組成物を未硬化状態で両面から挟み付けた後、硬化させるウエットタイプと、硬化させてから挟み付けるドライタイプの両者が可能である。

【0090】<<用途>>本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等におけるシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガasket、注型材料、人工大理石、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面 (切断部) の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

【0091】更に、本発明の硬化性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガasket、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールドガasket、ドアガラス用ガasketに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷

却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Ｏリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイアフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオープンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出しシールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Ｏリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガasket、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガasket（ジッパーガasket）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

【0092】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。下記実施例および比較例中「部」および「％」は、それぞれ「重量部」および「重量％」を表す。下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したものを2本（shodex GPC K-802.5；昭和電工（株）製）（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）直列につないで用い、GPC溶媒とし

てクロロホルムを用いた。

【0093】（製造例1）還流管および攪拌機付きの10Lのセパラブルフラスコに、CuBr（36.02g、0.2511mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（618mL）を加え、オイルバス中70℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（360mL、2.51mol）、アクリル酸エチル（500mL、4.62mol）、アクリル酸2-メトキシエチル（375mL、2.91mol）、2、5-ジプロモアジピン酸ジエチル（150.68g、0.419mol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（2.18mL、1.81g、10.46mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（1440mL）、アクリル酸エチル（2002mL）、アクリル酸2-メトキシエチル（1498mL）の混合液を210分かけて連続的に滴下した。モノマーの滴下途中にトリアミン（7.63mL、6.33g、36.5mmol）を追加した。反応開始より330分経過後に1,7-オクタジエン（1236mL、922g、8.37mol）、トリアミン（26.16mL、21.71g、0.125mol）を加え、引き続き70℃で250分加熱攪拌した。

【0094】反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端共重合体〔アルケニル末端ポリ（アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル）の共重合体：共重合体〔1〕〕を得た。還流管付10Lセパラブルフラスコに、共重合体〔1〕

（2.87kg）、酢酸カリウム（79.57g）、N,N-ジメチル酢酸アミド（2.9L）を仕込み、窒素気流下100℃で12時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN,N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な酢酸カリウム）を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより共重合体〔2〕を得た。還流管付10Lセパラブルフラスコに、共重合体〔2〕（2.87kg）、酸性珪酸アルミ（143g、協和化学製、キョーワード700SL）、塩基性珪酸アルミ（143g、協和化学製、キョーワード500SH）、トルエン（5.2L）を仕込み、窒素気流下100℃で7時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することによりビニル基末端共重合体（共重合体〔3〕）を得た。得られた共重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により18000、分子量分布は1.24であった。共重合体1分子当りに導入された平均のビニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、約2.2個であった。

【0095】（実施例1）製造例1で得られた共重合体

【3】100gに、充填剤としてアエロジルR974（日本アエロジル製）を20g混合した後、3本ペイントロールを用いて均一に混合した。更にこの配合物に鎖状シロキサン（分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個の α -メチルスチレン基を含有する）と、白金触媒（0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体）、有機金属化合物としてアルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート（商品名：ブレンアクトALM、味の素ファインテクノ製）を1g添加し、充分攪拌混合し混合物を得た。ただし鎖状シロキサンはSiH基が共重合体【3】のアルケニル基の1.80倍（モル比）になるように、白金触媒は白金原子が共重合体【3】のアルケニル基の 2×10^{-4} 倍（モル比）になるように添加した。）

【0096】（実施例2）実施例1の有機金属化合物の代わりに、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）（商品名：アルミキレートD、川研ファインケミカル製）を同量用いた以外は実施例1と同様にして混合物を作製した。

（実施例3）実施例1の有機金属化合物の代わりに、ジブチル錫ジメトキサイドを同量用いた以外は実施例1と同様にして混合物を作製した。

（実施例4）実施例1のアエロジルR974の代わり *

*に、カーボンブラック#60HN（旭カーボン製）を30g用いた以外は実施例1と同様にして混合物を作製した。

【0097】（実施例5）実施例4の有機金属化合物の代わりに、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）（商品名：アルミキレートD、川研ファインケミカル製）を同量用いた以外は実施例4と同様にして混合物を作製した。

（実施例6）実施例4の有機金属化合物の代わりに、ジブチル錫ジメトキサイドを同量用いた以外は実施例4と同様にして混合物を作製した。

【0098】（比較例1）実施例1の有機金属化合物を添加しなかった以外は実施例1と同様にして混合物を作製した。

（比較例2）実施例4の有機金属化合物を添加しなかった以外は実施例4と同様にして混合物を作製した。

（評価）実施例1～実施例6と比較例1、比較例2の混合物について、それぞれ減圧下にて充分脱気したものを、E型粘度計にて粘度を測定した〔測定温度：23℃、ED.H3°、（28φ）コーン使用〕。これらの結果を表1に示した。

【0099】

【表1】

	有機金属化合物(III)	無機フィラー(IV)	粘度(Pa. S)
実施例1	アルキルアセトアセテート アルミニウムジイソプロピレート	アエロジルR974	155
実施例2	アルミニウムモノアセチルアセト ネートビス(エチルアセトアセテート)	アエロジルR974	136
実施例3	ジブチル錫ジメトキサイド	アエロジルR974	64
実施例4	アルキルアセトアセテート アルミニウムジイソプロピレート	カーボンブラック#60HN	131
実施例5	アルミニウムモノアセチルアセト ネートビス(エチルアセトアセテート)	カーボンブラック#60HN	125
実施例6	ジブチル錫ジメトキサイド	カーボンブラック#60HN	78
比較例1	—	アエロジルR974	246
比較例2	—	カーボンブラック#60HN	258

【0100】以上の結果から少量の有機金属化合物を使用することにより配合物の粘度を下げることで作業性が向上することが分かった。なお、実施例1～6及び比較例1、比較例2の配合物を型枠に流し込み、130℃で30分保持したところ、ゴム弾性を有する硬化物を得ることができた。

【0101】

【発明の効果】本発明は、アルケニル基含有ビニル系重合体とヒドロシリル基含有化合物および有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物及び／又は有機錫化合物、無機フィラーを必須成分とすることにより、粘度を低下させ、作業性を向上させた硬化性組成物が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC02X BB00X BC00X BD02X
BD12X BF01X BG00X BH00X
BQ00X CP04W DA036 DE106
DE136 DE236 DG046 DJ016
DJ036 DJ046 EC077 EG047
EZ017 FD016 FD020 FD157
FD200
4J015 CA06 CA07 CA08 CA09 CA15